Über die Äthylen-, Kohlenoxyd- u. Stickoxyd-Verbindungen des Blutfarbstoffes und des Kupferchlorürs.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

K. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 26. Februar 1909

von

Friedrich Wilhelm Karl Brandt

aus

Jugenheim a. d. B.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg

Buchdruckerei Franz Staudenraus

1909.

Referent:

Herr Professor Dr. W. Manchot.

Herrn Peter Schmölder

in Dankbarkeit

zugeeignet.

Nachstehende Arbeit wurde im Chemischen Institut der kgl. Universität Würzburg vom Oktober 1907 bis Februar 1909 auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. W. Manchot

ausgeführt.

Diesem meinem hochverehrten Lehrer gestatte ich mir auch an dieser Stelle für seine Ratschläge und seine Unterstützung bei der Anfertigung der Dissertation, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Die neueren Untersuchungen über die Erscheinungen der Autoxydation haben ergeben, dass der Sauerstoff als ganzes Molekül reagiert in der Weise, dass er sich entweder als solches direkt anlagert oder Produkte ergibt, in denen das Sauerstoffmolekül noch intakt ist. Im letzteren Fall, z. B. bei der Oxydation organischer Hydroverbindungen verläuft der Prozess nach dem Schema

$$RH_2 + O_2 = R + H_2O_2.$$

Weiterhin zeigt sich, dass zwischen dem Vorgang der Anlagerung von Sauerstoff und der Anlagerung anderer gasförmiger Moleküle an ungesättigte Substanzen weitgehende Analogie besteht. So haben Manchot und Zechentmayer[1]) gefunden, dass die Reaktion der Ferrosalze mit Stickoxyd auf der Anlagerung des Stickoxyd-Moleküls beruht, indem 1 Molekül Ferrosalz 1 Molekül Stickoxyd addiert. In diesem Falle konnte der Anlagerungsvorgang auf Grund der Fähigkeit des Eisens aus dem zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand überzugehen erklärt werden, da das Stickoxyd als ein einwertiges Radikal betrachtet werden kann. Derartige Vorgänge der Anlagerung gasförmiger Moleküle an Metallsalze haben ein weitergehendes Interesse, insofern sie eine Parallele zu der Fähigkeit des Blutfarbstoffes, gasförmige Substanzen zu

---

[1]) A. 350 (1906).

binden, darstellen. Es zeigt sich nämlich, dass die Ferroverbindungen des Stickoxyds dissoziabel sind, d. h. die Menge des bei einem beliebigen Druck gefundenen Stickoxyds hängt ab vom Partialdruck des Stickoxyds über der absorbierenden Lösung. Für die Beurteilung aller dieser Verhältnisse bietet sich ein wichtiger Gesichtspunkt, wenn man an Stelle des einwertigen Radikales Stickoxyd ein anderes Gasmolekül wie z. B. Kohlenoxyd in seinem Verhalten gegen ungesättigte Metallderivate studiert. Manchot und Friend[1]) haben nämlich gezeigt, dass das Kupferchlorür, dessen Fähigkeit Kohlenoxyd zu binden, schon seit langer Zeit bekannt ist und in der Gasanalyse praktische Verwendung findet, in maximo 1 Molekül Kohlenoxyd auf 1 Molekül Kupferchlorür bindet. Hier lässt sich offenbar eine auf die Valenztheorie basierte analoge Deutung, wie sie nach dem obigen für die Ferroverbindungen des Stickoxyds möglich ist, nicht mehr durchführen, oder aber wenn man mit Strukturformeln operieren will, ergibt sich eine gezwungene Darstellung des Reaktionsverlaufs. Wollte man z. B. der Kohlenoxydverbindung eine solche Formel zuschreiben

$$CO\begin{matrix} \diagup Cu \\ \diagdown Cl, \end{matrix}$$

dass also Kupfer direkt an Kohlenoxyd gebunden ist, so wäre schwer zu verstehen, warum sich bei vermindertem Kohlenoxyddruck Kohlenoxyd abspaltet. Man kennt ja einen Fall, wo Kupfer direkt an Kohlenstoff gebunden ist, nämlich das Acetylenkupfer $Cu_2\,C_2$, allein dieses Salz zeigt nicht mehr die leichte spontane

[1]) A. 359. (1908).

Dissoziation. Ausserdem pflegt erfahrungsgemäss die Bindung des Chlors an Kohlenstoff keineswegs so leicht von selbst auseinanderzugehen. Von besonderer Bedeutung ist dabei noch, dass das Kohlenoxyd nur bei Gegenwart von Wasser gebunden wird, so dass eine direkte Anlagerung von Kupfer an Kohlenoxyd nicht zu stande kommt, sondern das CO lagert sich an $Cu\,Cl\,.\,2\,H_2\,O$ an. Es erscheint nun von besonderem Interesse weiteres experimentelles Material zur Beleuchtung dieser Vorgänge zu schaffen, und auf Veranlassung von Herrn Prof. Manchot habe ich es unternommen, zunächst das Verhalten von Äthylen gegen Kupferchlorür zu studieren, da ja das Äthylen als ein Analogon zu Kohlenoxyd angesehen werden kann. Des weiteren habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche darauf hinausgingen, der in die Augen fallenden Analogie der ganzen Vorgänge mit dem Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffes näher zu kommen und in Einzelheiten besser kennen zu lernen.

Es ergab sich nun in der Tat, dass in der Cuproverbindung des Kohlenoxyds das Kohlenoxyd durch Äthylen ersetzt werden kann. Einige Andeutungen über die Absorption von Äthylen durch Kupferchlorür liegen zwar vor [1]), doch ist Näheres nicht bekannt. Meine Untersuchung hat eine vollständige Parallele zwischen der Addition von Äthylen und der von Kohlenoxyd gegeben. Zunächst einmal vermag sich das Äthylen ohne die Gegenwart von Wasser nicht mit Kupferchlorür zu verbinden. In den wässerigen Lösungen aber erfolgt die Addition glatt, ebenso wenn man anstatt mit Wasser mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Anilin und o-Toluidin operiert. Quantitativ

[1]) Siehe Hempel, Gasanalyse.

habe ich die Reaktion soweit verfolgt als nötig war, um das Verhalten von Äthylen gegenüber Kupferchlorür im Vergleich zu Kohlenoxyd im allgemeinen erkennen zu lassen und mich dann dem Studium der Verhältnisse beim Blut zugewandt.

Bei Ausführung der Versuche kam als sehr störend die Tatsache in Betracht, dass die nicht zu vermeidende Schlauchverbindung selbst Äthylen absorbierte. Erst nachdem diese experimentelle Schwierigkeit überwunden war, konnten die erhaltenen Resultate mit einander verglichen werden. So ergab sich denn, dass die Absorption mit steigender Konzentration des Kupferchlorürs abnimmt, ganz im Gegensatz zu dem von Manchot und Friend[1]) beobachteten Verhalten des Kohlenoxyds. Es lässt sich leicht erkennen, dass die Ursache dieser Erscheinung nicht auf einem prinzipiell abweichenden Verhalten der Äthylenverbindung gegenüber der Kohlenoxydverbindung beruht, sondern ihren Grund hat, ausser in der allerdings grösseren Dissoziation der Äthylenverbindung in der verschiedenen Löslichkeit der beiden Gase in Wasser. Das Äthylen löst sich nach Winkler bei 0° etwa 6 Mal so stark in Wasser wie das Kohlenoxyd. Es macht daher die geringe Veränderung der Löslichkeit des Kohlenoxyds, welche durch die Vermehrung des Kupferchlorürs, d. h. dessen gewissermassen aussalzende Wirkung hervorgebracht wird, wenig aus gegenüber der schon an sich geringen Konzentration des Kohlenoxyds, während bei der offensichtlich viel grösseren Dissoziation der Äthylenverbindung die erhebliche Veränderung in der Löslichkeit durch das Aussalzen einen viel grösseren Einfluss auf den Dissoziationszustand haben muss.

---

[1]) l. c.

Zu weitgehende Verdünnung bei Anwendung von Wasser als Lösungsmittel bewirkt indessen wegen der zunehmenden Hydrolyse des Kupferchlorürs wieder eine Abnahme der Absorption von Äthylen, da Kupferoxydul dieses Gas nicht zu absorbieren vermag. In dem Falle konnte die Absorption durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure, die die Hydrolyse eben zurückdrängte, wieder vergrössert werden. Die gleiche Erscheinung beobachteten auch Manchot und Friend[1]) beim Kohlenoxyd. Druckerhöhung wirkte ebenfalls im Sinne einer Vergrösserung der Absorption, der Grenzwert von 22,4 l per 1 Cu Cl konnte aber nie überschritten werden, sondern auch bei dem höchsten angewandten Druck von beinahe $2^1/_2$ Atmosphären und der günstigsten Konzentration des Kupfersalzes blieb die Absorption immer noch ein kleines Stück von ihm entfernt. Die Äthylenverbindung ist somit weit stärker dissoziiert wie die entsprechende Kohlenoxydverbindung. In Salzsäure als Lösungsmittel war die Absorption um so kleiner, je stärker die Säure, und ebenso ging sie bei Anwendung von 2,02 normal Ammoniak zurück. Durch Anwendung von Druck konnte die Absorption in beiden Fällen vergrössert werden.

Die auffallende Analogie, welche die Addition des Kohlenoxyds an Kupferchlorür mit dem Bindungsvermögen des Blutfarbstoffes bietet und die noch auffallender wird, wenn man bedenkt, dass es auch kupferhaltige Blutarten gibt, so z. B. das Blut des Octopus, liess die Frage entstehen, ob das Blut etwa auch wie das Kupferchlorür die Fähigkeit besitzt Äthylen zu binden.

---

[1]) l. c.

Als daher reduziertes Blut auf seine Absorptionsfähigkeit gegenüber dem Äthylen geprüft wurde, ergab sich ein positives Resultat. Das Prinzip der Untersuchung bestand darin, dass man die von einer gemessenen Menge reduzierten Blutes absorbierten Volumina Kohlenoxyd, Sauerstoff und Äthylen mit einander verglich. Die Zusammenfassung der so gewonnenen Resultate ergab jedoch zunächst ein verhältnismässig schwer zu deutendes Bild. Nach Hüfner[1]) vermag der Blutfarbstoff genau 1 Molekül Kohlenoxyd oder Sauerstoff auf 1 Atom Eisen zu binden, es hätte daher leicht sein müssen, durch Vergleich der aufgenommenen Volumina Sauerstoff und Kohlenoxyd mit Äthylen zu entscheiden, wie das Verhältnis dieser Moleküle ist, ob also ein Molekül Äthylen für das Hämoglobin äquivalent ist mit je einem Molekül Kohlenoxyd und Sauerstoff, oder ob für das Äthylen eine andere Beziehung besteht. Die Versuche zeigten, dass eine solche Übereinstimmung nicht stattfindet.

Zunächst konnte chemische Bindung durch Vergleich der von reduziertem Blut und Serum absorbierten Volumina Äthylen zweifellos festgestellt werden, allein diese Bindung zeigte sich in auffallendem Masse abhängig von der Temperatur. Bei 36,5° wurde überhaupt kein Äthylen chemisch gebunden, während auch bei 0° die Äthylenbindung weit hinter der Kohlenoxydbindung zurückblieb. Vergleicht man das Verhalten des Blutes gegen Sauerstoff und Kohlenoxyd, so ergibt sich, dass bei diesen Gasen die Bindung durch die Temperaturerniedrigung um 36° (36,5° bis 0°) kaum verändert wird, jedenfalls nicht mehr, als der verschieden grossen Löslichkeit dieser Gase bei den genannten Temperaturen entspricht. Es sind also

[1]) Vgl. Archiv f. Anatomie u. Physiol. (1894) Physiol Abtlg.

das Kohlenoxyd- und Sauerstoffhämoglobin Verbindungen, bei denen durch Temperaturdifferenzen das Gleichgewicht nur wenig verschoben wird. Das ist ja eine Erscheinung, welche bei den chemischen Gleichgewichten allgemein beobachtet wird. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt eben eine Vergrösserung der Reaktionsgeschwindigkeit im einen wie im anderen Sinne und zwar im allgemeinen in etwa gleicher Weise, so dass sich das ursprüngliche Gleichgewicht bei Temperaturerhöhung nur wenig verschiebt.

Dagegen kommen derartige Verschiebungen bei den locker gebundenen, leicht dissoziablen Verbindungen öfter vor. So haben Manchot und Zechentmayer[1]) beobachtet, dass bei der Ferroverbindung des Stickoxyds das Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung beträchtlich im Sinne zunehmender Dissoziation verschoben wird. Diese Versuche wurden in der Weise angestellt, dass man gleiche Gaskonzentrationen der Flüssigkeit (erzeugt durch verschiedene Drucke) aber bei verschiedener Temperatur in ihrer Wirkung auf den Dissoziationszustand mit einander verglich. Ähnlich liegt der Fall beim Äthylenhämoglobin. Obgleich die Konzentration des Äthylens in der Flüssigkeit eine solche ist, wie sie bei Kohlenoxyd und Sauerstoff erst bei einer ganzen Anzahl von Atmosphären erreicht wird, bleibt die Bindung des Äthylens gegen jene beiden Gase zurück. Es kann diese Erscheinung nur darauf beruhen, dass sich das Gleichgewicht mit der Temperatur ganz erheblich verändert.

Die Hauptschwierigkeit nun, die beobachteten Tatsachen miteinander zu vereinen, wurde wie sich allmählich herausstellte, dadurch verursacht, dass die

---

[1]) l. c.

ganzen Gasbindungsverhältnisse keineswegs so klar gestellt sind, wie zu Beginn der Untersuchung im Anschluss an Hüfners Arbeiten vorausgesetzt wurde.

Hüfner hat nämlich bei seinen zahlreichen Versuchen mit Hämoglobinlösungen, soviel sich erkennen lässt, die Konzentration der Lösung nicht als besonders zu beachtendes Moment angesehen. Vielmehr ist, und zwar allgemein wie es scheint, bisher immer nur der Partialdruck des Gases für entscheidend gehalten worden. Nun hat sich aber gerade aus den ausführlichen Untersuchungen der Mitarbeiter von Manchot (Zechentmayer und Friend) ergeben, dass eben die Konzentration in der absorbierenden Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluss auf den Dissoziationsgrad hat.

Ich habe daher noch eine Reihe von Versuchen über den Einfluss der Konzentration auf das Gasbindungsvermögen ausgeführt. Die vollständige Wiedergabe des experimentellen Materials, das ich im Anschluss an die Versuche mit Äthylen in meiner Eigenschaft als Privatassistent von Herrn Professor Manchot beim Studium dieser Frage gesammelt, würde über den Rahmen dieser Darstellung hinausgehen. Sie wird an anderer Stelle publiziert werden. Es seien daher nur kurz die Hauptresultate angeführt:

Ein Einfluss der Konzentration des Blutes auf das Gasbindungsvermögen hat sich in der Tat feststellen lassen. Vorher mit Sauerstoff gesättigtes Blut vermochte noch mehr Sauerstoff aufzunehmen, als es mit Wasser, isotonischer Kochsalz- und Rohrzuckerlösung und seinem eigenen Serum verdünnt wurde. Andererseits nahm auch reduziertes Blut im verdünnten Zustande mehr Kohlenoxyd auf als im unverdünnten Zustande. Merkwürdigerweise erreicht

die Absorption bei etwa 9facher Verdünnung ein Maximum, oberhalb und unterhalb dieser Konzentration ist die Absorption kleiner. Dieses Maximum kommt (was noch nicht vollständig erledigt werden konnte), wie es scheint der Bindung von 2 Molekülen Kohlenoxyd und Sauerstoff auf 1 Atom Eisen nahe.

Man gelangt also zu einer ganz anderen chemischen Auffassung als sich nach Hüfners Versuchen ergibt.

Es ist nun auch möglich den Widerspruch, der zwischen der Ansicht Hüfners einerseits und der Ansicht Bohrs[1]) andererseits besteht, aufzuklären. Letzterer Forscher fand nämlich, dass die pro 1 Fe absorbierte Menge Sauerstoff wechselnd ist, indem sie bald unter, bald über dem Wert von 1 O_2 bleibt. Die Beobachtung des Reduktionsverlaufs, wie sie in einer sehr grossen Zahl von Fällen durchgeführt worden ist, zeigt, dass das Bindungsvermögen in der Tat viel grösser ist, als 1 Molekül Gas auf ein Atom Eisen. Merkwürdigerweise nimmt nämlich die Aufnahmefähigkeit beim Durchleiten von Wasserstoff durch das Blut noch zu, wenn längst die Absorption 1 Molekül Sauerstoff auf 1 Atom Eisen beträgt. Es muss also in der Flüssigkeit eine fortschreitende Veränderung vor sich gehen. Eine Substanz ist nun ja tatsächlich ihrer vorhandenen Menge nach nicht konstant: die Kohlensäure, welche zugleich mit dem Sauerstoff ausgetrieben wird. Die Sauerstoffbindung im unverdünnten Blut wird also von der Menge Kohlendioxyd beeinflusst, welche gleichzeitig noch anwesend ist. Sie nimmt mit abnehmendem Kohlensäuregehalt zu. Man hat also nicht, wie Bohr meint, spezifisches Bindungsvermögen bei einzelnen Individuen, bedingt

[1]) Vergl. Nagels Handbuch der Physiologie.

durch verschiedene Hämoglobinarten, sondern bei demselben Individuum verschiedenes Bindungsvermögen je nach dem Kohlensäuregehalt.

Von besonderem Interesse erschien es im Anschluss an diese Beobachtungen das Verhalten des Stickoxyds gegen Blut zu studieren, da ja das Stickoxyd von den Ferroverbindungen einerseits und dem Blutfarbstoff andererseits sehr leicht gebunden wird, wie qualitativ schon lange bekannt ist.

Die Versuche haben nun ergeben, dass in dem Stickoxydhämoglobin eine Verbindung vorliegt, welche von der Äthylenverbindung ganz verschieden ist und sich in ihrem Verhalten wieder der Kohlenoxyd- und Sauerstoffverbindung nähert. Das Gleichgewicht verschiebt sich wie bei letzteren mit zunehmender Temperatur nicht merklich. Im Gegenteil ist die Bindung des Stickoxyds noch fester wie die von Sauerstoff und Kohlenoxyd, indem bei gleichen Bedingungen unter Berücksichtigung der betreffenden Löslichkeiten das gebundene Stickoxyd gegenüber Kohlenoxyd und Sauerstoff stets im Überschuss ist. Auch hier ist das gebundene Stickoxydvolumen viel grösser als einem Molekül Stickoxyd auf ein Atom Eisen entsprechen kann. Die Absorption nimmt mit der Verdünnung des Blutes zu und nähert sich bei etwa 9facher Verdünnung einem Maximum. Grössere Verdünnung bewirkt wieder eine Abnahme. Der Blutfarbstoff verhält sich also gegen das Stickoxyd ganz analog wie gegen Kohlenoxyd, Sauerstoff und Äthylen. Das Maximum der Aufnahme entspricht annähernd 2 Molekülen Stickoxyd auf ein Atom Eisen.

Gefunden wurden in 100 cc des zu den Versuchen Tabelle VIII Nr. 5 benutzten Blutes 0,0407 g Eisen für 2 Moleküle Stickoxyd, auf ein Atom Eisen berech-

nen sich hiernach 32,60 cc Stickoxyd (reduziert). Gefunden wurden bei 8 facher Verdünnung 38,38 cc. Nach Abzug der Löslichkeit des Stickoxyds (Tabelle VIII a) erhält man also hier mit ziemlicher Annäherung den Wert von 2 Molekülen Stickoxyd auf 1 Atom Eisen.

I.

Versuche mit Kupferchlorür.

Apparatur.

Bei diesen Versuchen wurde die schon von Manchot und Friend[1]) beschriebene Apparatur benutzt, mit kleinen Verbesserungen, die sich im Laufe der Zeit ergeben hatten. Eine feststehende Gasbürette trug oben einen Dreiweghahn und stand durch ihn einerseits in Verbindung mit einem Absorptionsgefäss, andererseits durch einen Glasbogen, an den verschiedene Hähne angeschmolzen waren, in Verbindung mit den Waschflaschen der Gasometer, die die benutzten Gase enthielten. Der Glasbogen kommunizierte durch besondere Hähne mit einer Wasserstrahlpumpe und einem Manometer, das an der einen Seite zugeschmolzen war und sich somit im Nebenschluss befand. Diese Anordnung ermöglichte die parallele Untersuchung verschiedener Gase, ohne den Apparat jedesmal auseinander nehmen zu müssen und hat sich auch später bei dem Studium der Absorptionen durch Blut bestens bewährt. Die Bürette war von einem weiten Mantel umgeben, so dass sie durch Durchleiten von Wasser auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Ausserdem stand sie durch

---

[1]) l. c.

einen seitlichen Ansatz am unteren Ende mit einer Quecksilberbirne in Verbindung, die durch eine besondere Vorrichtung gehoben und gesenkt wurde. Das Quecksilbergefäss hing nämlich an einem Drahtseile, welches über eine Rolle läuft und sich um eine Trommel wickelt, deren Umdrehung durch eine Schnecke mit Präzisionszahnrad bewirkt wird. So war die Birne in jeder Höhe von selbst genau fixiert.

Bei der Ausführung eines Versuches füllte ich eine abgewogene Menge Kupferchlorür in ein kleines Substanzröhrchen und brachte darüber eine festgedrückte Schicht Glaswolle. Alsdann zog ich es am offenen Ende aus und bog es parallel um, so dass eine solide offene Kapillare entstand. Infolge dieser Anordnung konnte das Röhrchen wohl evakuiert werden, ein Eindringen von Flüssigkeit aber war bei einiger Vorsicht bei der ersten Einstellung ausgeschlossen. Die nötige Menge des Lösungsmittels wurde genau abgemessen und das Röhrchen mit dem Kupferchlorür so hineingestellt, dass der obere Teil herausragte. Darauf füllte ich die Gasbürette bis zum Hahn mit Quecksilber, stellte durch Drehen des Hahnes die Verbindung des Absorptionsgefässes mit der Pumpe her, evakuierte das ganze System 2—3 Mal auf 9 bis 10 mm und füllte jedesmal mit Wasserstoff nach. Dann liess ich endlich Äthylen einströmen und drehte den Dreiweghahn, nachdem auch die Bürette mit dem Gas gefüllt war, so dass die Bürette mit dem Absorptionsgefäss kommunizierte. Die Temperatur des Bades wurde durch eine Mischung von Eis und Wasser ständig auf 0^{0} erhalten. Durch vorsichtiges Bewegen wurde nun zunächst die Flüssigkeit im Absorptionsgefäss mit C_2H_4 bei 0^{0} gesättigt, bis sich die Einstellung nicht mehr veränderte. Darauf zerbrach ich durch

energisches Schütteln das Röhrchen und bestimmte die Absorption.

Das zu den Versuchen benutzte Kupferchlorür war von Kahlbaum bezogen. Es war rein weiss und hielt sich (im Exsiccator vor Licht geschützt) auch Monatelang unverändert so. Die Analyse ergab den berechneten Wert von Kupfer:

0,3737 g Cu Cl gaben 0,3002 g Cu_2S.

Gefunden:	Berechnet:
Cu = 64,16 %	Cu = 64,21 %

Da das aus Alkohol und Schwefelsäure hergestellte Äthylen etwas Kohlenoxyd enthielt (von der Zersetzung der Schwefelsäure durch abgeschiedene Kohle herrührend) konnte es nicht direkt zu den Absorptionsversuchen verwendet werden, weil sonst die Bindung des Kohlenoxyds durch Kupferchlorür Störungen verursachen würde. Es wurde daher durch Einleiten in Brom zunächst in Äthylenbromid übergeführt und daraus durch Zersetzen mit Zink[1]) in mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung wieder in Freiheit gesetzt. Diese Reaktion verläuft, einmal durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade eingeleitet, sehr stürmisch, weshalb man durch Eintauchen des Entwicklungskolbens in kaltes Wasser für eine Mässigung Sorge tragen muss, besonders im Anfang, da sonst leicht die Flüssigkeit übersteigt. Als vorteilhaft erwies sich später der Zusatz von soviel Wasser zu der alkoholischen Lösung, das sich ein Teil des gelösten Bromids wieder aus der Lösung ausschied. Das entweichende Gas wurde zunächst durch eine Ente geleitet, die durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aceton stark abgekühlt war, hier-

[1]) Vergl. Gladstone B. 7. 364.

auf durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure in Kältemischung. Bei gut geleiteter Zersetzung des Bromids finden sich in der ersten Vorlage nur ganz wenige Tropfen überdestillierten Öls und man erhält das Gas in guter Ausbeute. Es wurde aufgefangen in einem Gasometer, der mit einer alkalischen Lösung von Oxanthranol, dem Reduktionsprodukt des Hydroanthrachinons, gefüllt war, die durch das Bestehenbleiben der roten Farbe vollkommene Sauerstoffabwesenheit anzeigte. Das gleiche Mittel erwies sich auch vorzüglich geeignet zur Füllung der Waschflaschen an Stelle des Pyrogallols, wenn eine Beimengung von Kohlenoxyd schädlich war. Mit Bromwasser analysiert ergab sich ein Prozentgehalt von durchschnittlich 99,0 % Äthylen.

Die bei der Entwicklung des Äthylens aus Alkohol und Schwefelsäure zum Schaden der Ausbeute auftretende Verkohlung konnte durch Zusatz von ziemlich viel Kieselguhr zu dem Reaktionsgemisch erheblich verringert werden. Das Gas entwickelt sich ausserdem so viel regelmässiger.

Bei der Ausführung der Absorptionsversuche zeigte sich zu Beginn der Untersuchung eine grosse Unregelmässigkeit in den erhaltenen Messungen, indem die unter denselben Bedingungen gewonnenen Resultate nicht gut übereinstimmten. Bei genauerem Zusehen ergab sich dann, dass eine eigentliche Konstanz der Einstellungen nicht zu erreichen war. Das Quecksilber rückte langsam immer weiter in der Bürette in die Höhe, und zwar vollzog sich dies ganz unregelmässig. Als Grund für diese Erscheinung wurde gefunden, dass der Gummischlauch ganz erhebliche Mengen Äthylen absorbierte und dadurch die Absorptionen um so mehr vergrösserte, je länger der Versuch dauerte.

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen, diesem ärgerlichen Missstand abzuhelfen, gelang es schliesslich durch Anwendung folgender Vorrichtung: Der Schlauch wurde ersetzt durch eine Kombination von Glasröhren mit paraffinierten Gummischläuchen (einige Zeit in auf dem Wasserbad geschmolzenes Paraffin gelegt), die noch warm so übergezogen waren, dass Glas an Glas stiess. Der zum Verschluss des Absorptionsgefässes dienende Gummistopfen war ebenfalls paraffiniert. Die Paraffinierung aller Teile wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Das ganze System von Röhrengelenken war so gewählt, dass es die zum Schütteln nötige Beweglichkeit besass. Diese Vorrichtung bewährte sich in der Folge sehr gut, indem nunmehr die Einstellungen vollständig konstant blieben und die erhaltenen Resultate miteinander übereinstimmten.

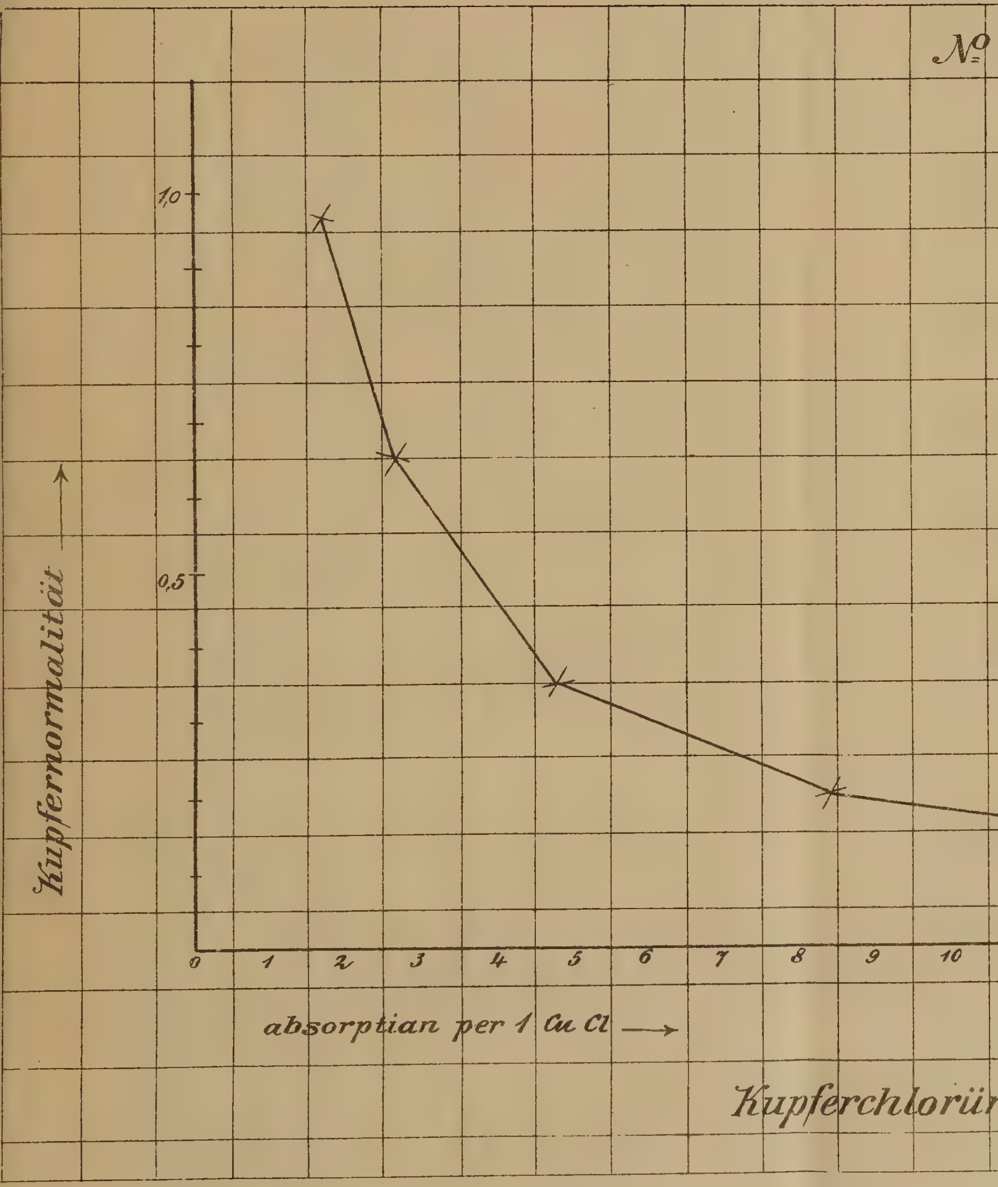
Die Berechnung der Resultate.

Bei den angestellten Versuchen waren die Temperaturen des Bades und der Bürette im allgemeinen verschieden, und es fragte sich nun, welche Temperatur der Berechnung der Resultate zu Grunde zu legen war. A priori konnte vermutet werden, dass die Temperatur der Bürette allein massgebend sei, indem sich nach Beendigung der Absorption derselbe Zustand in der Verteilung des Gases in dem ganzen System wiederherstellte, welcher auch bei der ersten Einstellung berücksichtigt worden war. Das für den neuen Gleichgewichtszustand nötige Gas wird der Bürette entnommen, und die Gesamtmenge wird sich durch die Differenz der Quecksilberkuppen vorher und nachher äussern.

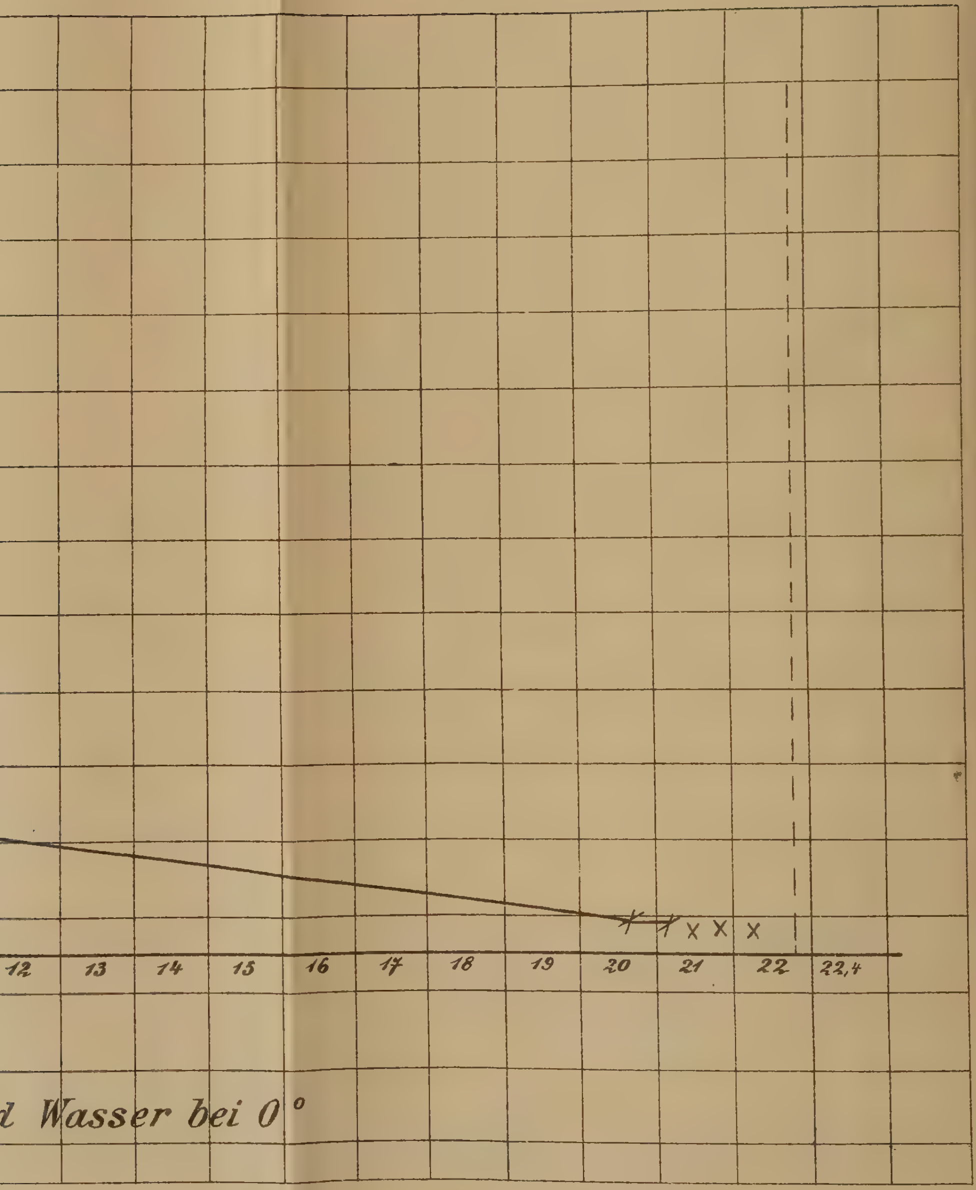
Offenbar herrschen hier genau dieselben Verhältnisse wie bei einer Bestimmung der Dampfdichte nach Viktor Meyer's Methode. Dass die gemachten Voraussetzungen auch wirklich zutrafen, zeigten folgende Versuche:

In dem Absorptionsgefäss befand sich eine abgemessene Menge einer Ferrolösung von bekanntem Gehalt und im Trichter, so dass sie ihn etwa zur Hälfte füllte, überschüssige Barytlauge. (Siehe den zu den Versuchen mit Blut benutzten Apparat.) Vorher war festgestellt worden, wieviel Lauge die Fällung des Eisens als Oxydul im Maximum erforderte, im vorliegenden Falle genügten 26 cc einer Barytlauge, um 15 cc der angewandten Ferrosulfatlösung zu fällen, so dass also ca. 30 cc Lauge jedenfalls hinreichend waren. Der Apparat wurde mit Sauerstoff gefüllt und die beiden Flüssigkeiten jede für sich mit dem Gas gesättigt, bis die Einstellung sich nicht mehr änderte. Alsdann liess ich durch Öffnen des unteren Hahnes am Trichter die Barytlauge zu der Ferrolösung fliessen und bestimmte wieviel cc Sauerstoff zur vollständigen Oxydation des gebildeten Eisenhydroxyduls verbraucht wurden. Dabei zeigte sich denn, dass dieselbe Menge Gas absorbiert wurde, einerlei ob die Temperatur des Bades niedriger, gerade so gross oder höher als die Temperatur der Bürette war. Auch stimmte der gefundene Wert mit dem aus der Titration der Ferrolösung berechneten gut überein:

Angewandt 15 cc Ferrosulfatlösung, die durch 29,85 cc Permanganat (F = 0,99833) oxydiert und durch 30 cc Barytlauge vollständig gefällt werden. Das entstandene Oxydul absorbierte bei 0°, 10,1° und 36,5° 16,88 cc Sauerstoff (reduziert). In allen 3 Fällen war die Temperatur der Bürette 10,1°, der Druck



№
Kupfernormalität
1,0
0,5
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
absorptian per 1 Cu Cl
Kupferchlorür


12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
22,4
d Wasser bei 0°

755 mm. Berechnet waren aus dem Titer der Permanganatlösung 16,68 cc Sauerstoff (reduziert).

Alle im folgenden gegebenen Absorptionen sind also unter Zugrundelegung der Bürettentemperatur nach der bekannten Formel auf 0° und 760 mm reduziert. Zur Reduktion auf Trockenheit wurde vom Versuchsdruck die der Bürettentemperatur entsprechende Wasserdampftension abgezogen. Bei der Ausrechnung wurden die Landolt-Börnsteinschen Tabellen für Reduktion eines an gläserner Skala gemessenen feuchten Gasvolumens benützt.

Kupferchlorür und Wasser.

Die Resultate der mit Wasser angestellten Versuche zeigt Tabelle I. Eine graphische Darstellung gibt die Kurve Nr. I. Wie man sieht, ist die Absorption in hohem Grade abhängig von der Konzentration des Kupferchlorürs. Mit zunehmender Verdünnung steigt sie, doch macht von einer Konzentration des Kupferchlorürs von etwa 0,04 normal an abwärts weitere Verdünnung nur mehr sehr wenig aus. Auch Steigerung des Versuchsdrucks bis auf 1806 mm vergrössert die Absorption nicht beträchtlich. Sie strebt augenscheinlich einem Maximum von 22,4 l per 1 Cu Cl zu, bleibt aber immer noch um 0,7 l hinter diesem Wert zurück, selbst unter dem Optimum der Bedingungen. Wie Versuch Nr. 10 zeigt, ist bei der hier angewandten Konzentration die Hydrolyse des Kupferchlorürs soweit vorgeschritten, dass sich die Absorption wieder verkleinert. Eine ähnliche Erscheinung beobachteten auch Manchot und Friend[1]) beim Kohlenoxyd. Kupferoxydul vermag nämlich Äthylen nicht zu absorbieren. Diese letztere Tatsache wurde durch einen besonderen

[1]) l. c.

Versuch festgestellt. Eine abgewogene Menge Kupferchlorür mit der berechneten Menge Natronlauge durch Zerbrechen des Röhrchens vermischt, änderte die Einstellung der Bürette nicht.

Versuche mit Salzsäure.

Da die Hydrolyse also bei grosser Verdünnung die Absorption verringert, wurde bei den folgenden Versuchen Salzsäure als Lösungsmittel angewandt. Ein Versuch zeigte, dass die beim Vermischen von 0,1 g Cu Cl in 30 cc Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre auftretende gelbe Färbung auf Zusatz von 0,2 cc $\frac{n}{10}$ Salzsäure verschwand. Indem so nun dem Wasser kleine Mengen Salzsäure zugesetzt wurden, gelang es wirklich, die Absorption noch eine Kleinigkeit zu vergrössern. Der Wert 22,4 l auf 1 Cu Cl konnte auch hier nicht ganz erreicht werden. Auf der anderen Seite wird aber die Cuproverbindung durch Salzsäure zersetzt, wie die Versuche mit 10,83 normal Salzsäure beweisen. Einen Überblick über die erhaltenen Resultate gibt die Tabelle Nr. II. Bei der Berechnung ist angenommen, dass die Tension der Salzsäure die gleiche ist, wie die von Wasser bei derselben Temperatur.

Tabelle I.

Kupferchlorür und Wasser bei 0°

Nr.	Cu Cl-Normalität	Temp. Bürette	Versuchsdruck [1]) mm	g Cu Cl	Abgel. Absorpt. cc	Absorpt. p. 1 Cu Cl Liter
1	0,9702	14,7°	755	0,3844	7,40	1,77
2	0,6490	14,5°	756	0,6428	18,20	2,61
3	0,3501	15,5°	749	0,3468	18,20	4,76
4	0,2031	14,5°	755	0,2012	18,20	8,31
5	0,0453	14,5°	755	0,1346	29,40	20,08
6	0,0337	14,4°	755	0,1002	22,30	20,46
7	0,0333	14,5°	1137	0,0990	14,85	20,88
8	0,0331	14,6°	1516	0,0986	11,30	21,32
9	0,0330	14,7°	1806	0,0982	9,60	21,68
10	0,0102	14,6°	754	0,1010	22,20	20,16

[1]) Unter Versuchsdruck ist der während des Versuchs herrschende Atmosphärendruck verstanden (also ohne Abzug der Wassertension).

Tabelle II.

Kupferchlorür und Salzsäure bei 0°

Nr.	Cu Cl Normalität	g Cu Cl	Vol. der Flüssigk. cc	Temp. Bürette	Versuchsdruck mm	Abgel. Volum. cc	Absorpt. p. 1 Cu Cl Liter
		Flüssigkeit: 29,8 cc Wasser + 0,2 cc $\frac{n}{10}$ H Cl					
1	0,0337	0,1004	30	15,40	750	22,65	20,51
		Flüssigkeit: 29,0 cc Wasser + 1,0 cc $\frac{n}{10}$ HCl					
2	0,0338	0,1006	30	14,60	750	23,30	21,13
3	0,0339	0,1008	30	14,86	1507	11,70	21,40
4	0,0339	0,1008	30	14,60	1801	9,90	21,73
		Flüssigkeit: 10,83 $\frac{n}{1}$ H Cl.					
5	2,7138	0,8064	3	15,50	743	41,20	4,60
6	0,8020	0,3972	5	15,50	743	22,80	5,17
7	0,2015	0,0998	5	15,50	743	6,25	5,64
8	0,0329	0,0978	30	15,50	746	6,15	5,68
9	0,1009	0,1000	10	15,30	1297,5	5,10	8,08

Versuche mit 2,02 normal Ammoniak.

Bei diesen Versuchen ergab sich ein ähnliches Bild wie bei der starken Salzsäure. Die Absorption nimmt mit der Konzentration des Kupfersalzes ab und erreicht lange nicht die Werte, welche die Anwendung von Wasser als Lösungsmittel gibt. Wie bei der 10,83 normal Salzsäure, so bewirkte auch hier eine Vergrösserung des Drucks eine Steigerung der Absorption. Tabelle Nr. III zeigt die beobachteten Absorptionen.

Tabelle III.

Kupferchlorür und 2,02 normal Ammoniak[1]) bei 0°

Nr.	Cu Cl Normalität	g Cu Cl	Temp. Bürette	Versuchsdruck mm	Abgel. Volum. cc	Auf 1 Cu Cl Liter
1	0,6522	0,1938	9,40	741	14,30	6,75
2	0,2895	0,2294	9,40	741	23,70	9,45
3	0,0312	0,0950	9,40	741	10,30	10,01
4	0,0315	0,0938	10,00	1148	7,60	11,46

Versuche mit organischen Lösungsmitteln.

Von organischen Lösungsmitteln eignet sich besonders das Anilin zur Absorption von Äthylen, darnach o-Toluidin, doch geht die Absorption bei diesem langsamer, Dimethylanilin und Piperidin absorbieren schon sehr langsam. Von einer eingehenden Untersuchung

[1]) Für die Tension des Ammoniaks wurden 2% des abgelesenen Volumens abgezogen.

dieser Verhältnisse wurde indessen abgesehen, da in der Folge das Studium des Gasbindungsvermögens des Blutfarbstoffes grösseres Interesse bot.

Charakteristik der Verbindung des Äthylens mit Kupferchlorür.

Die Verbindung des Äthylens mit Kupferchlorür ist viel löslicher als die von Manchot und Friend[1]) bschriebene Kohlenoxydverbindung. Es wurden in einer Flasche, wie sie zur quantitativen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt wird, in das innere Gefäss 0,1 g Kupferchlorür und in das äussere Gefäss 30 cc Wasser gegeben (günstigste Konzentration). Beim Vermischen in einer Äthylenatmosphäre bei 0° löste sich das Kupferchlorür auf und aus der farblosen Lösung konnte es durch Evakuieren wieder gefällt werden; denselben Effekt hatte auch Stehenlassen der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur. Die Löslichkeit und leichte Zersetzbarkeit der Äthylenverbindung machen also eine Bestimmung des Verhältnisses von Kupferchlorür zu dem gebundenen Wasser, wie es Manchot und Friend[1]) beim Kohlenoxyd gelang, unmöglich.

Bei den quantitativen Versuchen mit Wasser war die Mischung immer etwas gelb gefärbt. Es rührt dies offenbar daher, dass durch die Glasscherben und die Glaswolle die Flüssigkeit eine geringfügige alkalische Reaktion annahm und infolgedessen etwas Kupferoxydul gefällt wurde. Beim Evakuieren ging die Färbung zurück, besonders auffallend bei den Versuchen mit Überdruck, indem sie durch das sich ausscheidende weisse Kupferchlorür verdeckt wurde. Auf

[1]) l. c.

Zugabe von Salzsäure zu der Lösung entwickelte sich stürmisch Äthylen.

Bei den Versuchen unter Zusatz von Salzsäure entstanden farblose Lösungen bei geringer Konzentration. Bei grösserer Konzentration des Kupferchlorürs und Anwendung der 10,83 normal Salzsäure nahm jedoch die Flüssigkeit eine gelbe bis dunkle Färbung an. Mit Ammoniak entstanden bei vollkommener Abwesenheit von Sauerstoff gleichfalls farblose Lösungen.

Kupferchlorür ist in absolutem Alkohol unlöslich, die Mischung vermag daher Äthylen nicht zu absorbieren, ebensowenig wie Kupferchlorür an sich.

II.

Versuche mit Blut.

Apparatur.

Für die Ausführung der Versuche mit Blut musste die in Teil I beschriebene Apparatur etwas verändert werden, da ja nunmehr eine Flüssigkeit auf ihre Absorption zu prüfen war. Dementsprechend wurde das Schüttelgefäss etwas anders eingerichtet. Eine passende Pulverflasche, später, als grössere Volumina nötig waren, ein dickwandiger Kolben, war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führte ein zweckmässig abgeschnittener Tropftrichter, dessen Hals genau durch einen einfach gebohrten Gummistopfen ausgefüllt wurde. In die Bohrung war ein beiderseits kurz abgeschnittener Glashahn eingepasst, so dass sein unteres Ende nicht über den Stopfen hinausragte. Solche Trichter wurden mehrere hergestellt und ihr Volumen zwischen den

beiden Hähnen ein für allemal durch Auswiegen mit Quecksilber bestimmt. Durch die andere Bohrung des Gummistopfens führte ein Glasrohr, das sich oben zu einer Gabel verzweigte. Der eine Zinken der Gabel wurde durch einen Gummischlauch mit dem auf dem Tropftrichter sitzenden Glashahn verbunden, der andere mit dem Schlauch der Gasbürette. Durch diese Anordnung wurde erreicht, dass das in der Bürette einmal eingestellte Niveau sich durch das Ausfliessen der Flüssigkeit nicht mehr änderte, da dieses ja wie in freier Luft erfolgte. Im übrigen war der früher beschriebene Apparat unverändert beibehalten worden. Auch hier mussten beim Arbeiten mit Äthylen alle Schlauchverbindungen durch die schon erwähnte Kombination ersetzt werden.

Das zu den Versuchen nötige Blut (Ochsenblut) wurde jeden Morgen frisch in dem nahen Schlachthaus von geschächteten Tieren aufgefangen. Eine Verunreinigung desselben, etwa durch altes Blut etc. war daher ausgeschlossen. Durch energisches Schlagen mit einem Holzstab wurde das Gerinnen nach Möglichkeit vermieden.

Nachdem es durch Filtrieren durch eine Nutsche mit feinen Löchern von etwa mitgerissenen Fremdkörpern befreit worden, kam das benötigte Quantum in eine unten mit einem Hahn versehene Literflasche (so gross wegen des Schäumens), in der es durch Durchleiten von Wasserstoff reduziert wurde. Um das Übersteigen zu verhindern, war oben eine Kugel aufgesetzt. Der Austritt des Wasserstoffs wurde durch eine Vollhard'sche Vorlage geregelt. Zum Zwecke einer guten Mischung befand sich das Reduktionsgefäss auf einem Schlitten, den ein Heissluftmotor in langsame Hin- und Herbewegungen versetzte. Die

Reduktion konnte erheblich beschleunigt werden, wenn das Gefäss durch eine untergestellte ganz kleine Flamme auf etwa 30 ⁰ C gehalten wurde. So behandelt, veränderte das Blut schon nach kurzer Zeit seine Farbe, das Rot wurde allmählich immer dunkler, und nach Verlauf von etwa $2^1/_2$—3 Stunden zeigte eine Probe spektralanalytisch untersucht durch das Verschwinden des Oxyhämoglobinspektrums vollkommene Reduktion an. Dass bei der Reinigung der benutzten Gefässe etc. die peinlichste Sauberkeit beobachtet wurde, um die Ansiedlung von Bakterienkolonien zu verhindern, ist selbstverständlich.

Die Entnahme einer Probe des reduzierten Blutes unter Luftabschluss wurde in der Weise bewerkstelligt, dass einer der vorher beschriebenen Trichter durch Saugen vollständig mit Quecksilber gefüllt wurde. Alsdann liess man durch einen an das Reduktionsgefäss angeschlossenen Schlauch etwas Blut ausfliessen und zog den Schlauch noch während des Ausströmens über den Trichter. Lief nun das Quecksilber aus, so füllte sich der Trichter unter vollkommenem Luftabschluss mit dem Blut. Vor dem jedesmaligen Abfüllen wurde durch gutes Umschütteln des Blutes für eine gleichmässige Mischung Sorge getragen.

Der Verlauf eines Versuches war nun der: Nachdem der Trichter auf das Absorptionsgefäss gesetzt und mit der Gabel verbunden worden war, wurde in der schon früher beschriebenen Weise das ganze System evakuiert und schliesslich mit dem gewünschten Gas gefüllt. Alsdann liess ich nach Einstellung des Temperaturgleichgewichts durch Öffnen der beiden Hähne des Trichters das Blut in das Absorptionsgefäss strömen und sättigte es durch energisches Schütteln

mit dem Gas. Stieg das Quecksilber in der Bürette nicht mehr, so war der Versuch beendet und durch die Differenz der beiden Einstellungen die Absorption gegeben. Bei der Einstellung wurden die beiden Quecksilberkuppen durch Visieren mit einer Wasserwage auf gleiches Niveau geprüft und der definitive Stand mit einer Lupe abgelesen. Während der Dauer eines Versuches wurde die einmal eingestellte Temperatur des ganzen Systems möglichst genau festgehalten, da sich sonst, besonders bei grossen Gefässen, ganz erhebliche experimentelle Fehler ergeben können. Sehr wesentlich war bei den angestellten Verdünnungsversuchen die Sättigung der Flüssigkeit. Um vollständig sicher zu gehen, musste das Schütteln zur Prüfung auf Konstanz der Einstellung noch längere Zeit fortgesetzt werden.

Verlauf der Reduktion.

Um zu erkennen, bis zu welchem Grade die Reduktion vorangeschritten war, wurde von Zeit zu Zeit eine Probe des reduzierten Blutes spektralanalytisch untersucht. Zur Aufnahme der Probe diente ein starkes Reagenzrohr, das am einen Ende zu einer Spitze ausgezogen war und durch einen Hahn ververschlossen werden konnte. In die obere Öffnung passte ein Gummistopfen mit durchgestecktem Glashahn, der beiderseits kurz abgeschnitten war. Das Rohr und alle Verbindungsstücke wurden ganz mit Quecksilber gefüllt, das beim Ausfliessen aus dem angeschlossenen Reduktionsgefäss eine bekannte Menge Blut herauszog, die dann unter Beobachtung der gleichen Vorsichtsmassregeln gegen Luftzutritt mit vorher im Vakuum ausgekochtem, sauerstofffreiem Wasser verdünnt wurde. Als zweckmässig für die Untersuchung

erwies sich eine Verdünnung von etwa 1:60, die durch Messen des ausfliessenden Quecksilbers hergestellt werden konnte. Bei diesen Operationen musste sorgfältigst darauf geachtet werden, dass sich nirgends mehr Luft befand, welche ja bei der geringen Menge des untersuchten Blutes sehr leicht durch Reoxydation zu falschen Schlüssen Anlass geben konnte. Die Tabelle IV gibt beispielsweise einen Überblick über die bei einer solchen Untersuchung erhaltenen Resultate.

Wie ersichtlich, hört die Reduktion nicht mit dem Verschwinden des Oxyhämoglobins auf, sondern sie schreitet noch weiter voran. In welcher Weise diese Erscheinung erklärt werden kann, wurde im theoretischen Teil auseinander gesetzt.

Tabelle IV.

Verlauf der Reduktion.

Das Blut war um 9^h Morgens angesetzt.

Zeit	Spektrum		Absorpt. p. 100 cc
			cc
$10^1/_2$ h	Oxyspektrum	deutlich	—
$11^1/_2$ h	„	schwach	—
12^h	„	verschwunden	18,09
4^h	„	„	21,64
6^h	„	„	22,92

Vergleich der vom Blutfarbstoff gebundenen Menge Aethylen mit der Kohlenoxyd- und Sauerstoffbindung.

Um das relative Verhältnis des gebundenen Äthylens, Kohlenoxyds und Sauerstoffs zu ermitteln, wurden verschiedene Proben des reduzierten Blutes gleichzeitig d. h. direkt hintereinander abgefüllt und die Absorption bestimmt. Wie Lothar Meyer schon vor langer Zeit, allerdings mit einer sehr viel primitiveren Apparatur, beobachtete, so habe auch ich gefunden, dass die vom Blut absorbierten Volumina Kohlenoxyd und Sauerstoff innerhalb einer durch die verschieden grosse Löslichkeit der beiden Gase bedingten Abweichung miteinander übereinstimmen, bei 0° sowohl als auch bei 30°. (Siehe Tabelle VI). Vergleicht man nun die erhaltenen Absorptionen von Äthylen mit denen von Kohlenoxyd und Sauerstoff, so findet man für das erste Gas eine auffallende Verschiedenheit. Wie Tabelle V, 4 zeigt, wird bei 36° gar nichts oder vielleicht doch nur sehr wenig von dem Äthylen absorbiert (unter Berücksichtigung der Serumlöslichkeit für diese Temperatur). Mit sinkender Temperatur steigt die Absorption, aber auch bei 0° hat sie noch nicht den für Kohlenoxyd und Sauerstoff beobachteten Wert erreicht. Die Äthylenverbindung des Hämoglobins ist also offenbar durch eine viel geringere Stabilität ausgezeichnet, so dass sie durch Temperaturerhöhung sehr leicht gespalten wird.

Für die Beurteilung der Absorption muss man wissen, wieviel von dem absorbierten Äthylen nur einfach in der Flüssigkeit gelöst ist. Man erkennt leicht, dass die Absorption viel grösser ist bei 0° als absorbiert sein könnte, selbst wenn man für die Lös-

lichkeit des Äthylens seine Löslichkeit in Wasser 22,6 cc einsetzt. In Wirklichkeit ist natürlich die Löslichkeit des Äthylens im Blut erheblich kleiner als in Wasser, da ja alle Gase sich in Lösungen von Substanzen weniger auflösen wie in dem reinen Lösungsmittel. Um nun ein Urteil über den Grad der Absorption infolge der physikalischen Löslichkeit des Äthylens zu gewinnen, habe ich die Löslichkeit im Serum bestimmt. Es wurde ein anderer Teil des zur Reduktion angesetzten frischen Blutes centrifugiert und das abgehobene Serum, welches allerdings ein wenig blassrot gefärbt war, mit Äthylen gesättigt. So fand ich an einem Versuchstag für das Serum des benutzten Blutes 14,32 cc Äthylen für 100 cc von 0°, an einem anderen Versuchstag für 100 cc Serum von 0° 17,66 cc Äthylen. Die Ausführung der Bestimmung geschah mit derselben Apparatur, mit der auch die Absorption des reduzierten Blutes bestimmt wurde. Die verhältnismässig grosse Abweichung zwischen den bei den beiden Versuchen erhaltenen Werten für die Löslichkeit gab Veranlassung diese für jede Blutprobe im zugehörigen Serum festzustellen. (Vergl. Tabelle V a.) Worauf diese Differenz beruht, liess sich nicht ermitteln. Es erscheint denkbar, dass der Gehalt des Serums an gelösten Salzen wechselnd ist, insbesondere kann der Gehalt an Kohlensäure schwanken.

Es entsteht nun die Frage, wieviel von der Löslichkeit in 100 cc Serum für die Ableitung des Versuchsresultates selbst in Rechnung gesetzt werden muss, da ja im Blut die physikalische Löslichkeit sicher nicht mit der im Serum identisch sein kann. Nun besteht das Blut nach den vorhandenen Angaben (Vgl. Abderhalden, Physiologische Chemie, Hammarsten, Physiologische Chemie) ziemlich genau

zu $^2/_3$ der Gesamtmenge aus Serum. Die Löslichkeit im Blut muss also mindestens $^2/_3$ der Serumlöslichkeit betragen. Damit ist eine untere Grenze für die infolge physikalischer Löslichkeit von der Gesamtabsorption abzuziehende Gasmenge gegeben. In dem anderen Drittel löst sich jedenfalls sehr viel weniger. Andererseits kann auch die Löslichkeit in Serum durch die Gegenwart der roten Blutkörperchen beeinflusst werden. Betrachtet man ferner die Versuche über die Absorption von Äthylen bei 36°, wo die absorbierte Menge Äthylen kleiner als die zugehörige Löslichkeit im Serum ist, nämlich nur etwa $^2/_3$—$^3/_4$ von letzterer beträgt, so kommt man zum Schluss, dass für die Löslichkeit des Äthylens im Blut etwa $^3/_4$ der Löslichkeit im Serum anzusetzen sind. Die Serumlöslichkeit für 100 cc bei verschiedenen Temperaturen gibt die Tabelle VI a.

Zieht man von der beobachteten Absorption $^3/_4$ der zugehörigen Serumlöslichkeit ab, so sieht man, dass sie erheblich hinter der Kohlenoxyd- und Sauerstoffabsorption nach Berücksichtigung der entsprechenden Löslichkeiten zurückbleibt. Wegen der geringen Löslichkeit von Kohlenoxyd und Sauerstoff kann man ohne grossen Fehler für die Löslichkeit in Serum die Löslichkeit in Wasser setzen und auch hier $^3/_4$ dieses Wertes von der abgelesenen Absorption in Abzug bringen.

Die Absorption von Äthylen durch das reduzierte Blut verläuft nicht so schnell wie bei Kohlenoxyd und Sauerstoff, noch auch besitzt die gesättigte Flüssigkeit eine so schöne hellrote Farbe. Es lässt sich nach beendeter Absorption im Vergleich zu reduziertem Blut nur eine schwache, aber deutliche Hellerfärbung erkennen. Beim Verdünnen mit Wasser und 10%

Kochsalzlösung auf das 10fache Volumen konnte die Absorption erheblich gesteigert werden. Die Resultate der mit Äthylen angestellten Versuche zeigt die Tabelle V.

Tabelle V.

Vergleich der absorbierten Volumina Äthylen, Kohlenoxyd und Sauerstoff.

Nr.	Angew. Blut-volum. cc	Temp. Bür. °	Versuchs-druck mm	Abgel. Volum. cc	Absorpt p. 100 cc Blut cc	Gas
			Versuchstemp. 0°			
1	61,76	11,5	736	18,25	27,02	Äthylen
	63,26	11,5	742	11,75	17,12	Kohlenox.
			Versuchstemp. 16,9°			
1a	64,97	11,5	742	9,90	14,05	Äthylen
	65,11	11,5	742	11,35	16,08	Kohlenox.
			Versuchstemp. 0°			
2	64,97	11,5	763	21,26	31,54	Äthylen
	61,76	11,5	763	11,80	18,13	Kohlenox.
	35,26	11,5	763	7,25	19,50	Sauerstoff
			Versuchstemp. 25,5°			
2a	63,26	11,5	763	10,30	15,43	Kohlenox.
	65,11	11,5	763	8,60	12,52	Äthylen
			Versuchstemp. 15,5°			
3	65,11	11,4	755	12,95	18,68	Kohlenox.
	64,97	11,4	755	11,65	16,84	Äthylen
			Versuchstemp. 36,2°			
4	65,11	11,5	760	1,80	2,61	Äthylen
	61,76	11,5	760	12,30	18,82	Kohlenox.

ad Tabelle V.

Einfluss der Verdünnung:

Nr.	Angew. Blut-volum. cc	Temp. Bürette °	Versuchs-druck mm	Ver-dünnung *)	Abgel. Volum. cc	Absorpt. p. 100 cc Blut cc	Gas
	Verdünnungsmittel: 10 % Kochsalzlösung bei 0°						
	65,11	10,4	757	1	18,25	26,52	Kohlenoxyd
5	64,97	9,9	757	1	20,10	29,33	Äthylen
	35,17	10,1	757	9,53	13,50	36,38	Äthylen
	Verdünnungsmittel: Wasser bei 0°						
6	35,26	9,9	757	9,50	14,80	39,78	Äthylen

*) Verdünnung $= \frac{\text{Gesamtvolumen}}{\text{Angew. Blut Volumen}}$

Tabelle V a.

Löslichkeit von Äthylen in 100 cc.

	Isotonische Na Cl-Lösg.	Serum
	cc	cc
Versuchstemperatur 0°	19,07	17,66
		19,11
		18,07
		14,32
Versuchstemperatur 15,5°		8,65
Versuchstemperatur 25,5		5,81
Versuchstemperatur 36,2°		3,34

Tabelle VI.

Einfluss der Temperatur auf die Kohlenoxyd- und Sauerstoffbindung.

Nr.	Angew. Blutvolum. cc	Temp. Bürette °	Versuchs-druck mm	Abgel. Volum. cc	Absorpt. p. 100 cc Blut cc	Gas
			Versuchstemp. 0°			
1	61,76	12,0	761,5	13,50	20,65	Sauerstoff
1	62,86	12,1	761,5	13,05	19,60	Kohlenoxyd
			Versuchstemp. 29,9°			
1	65,11	12,0	761,5	12,00	17,41	Sauerstoff
1	64,97	12,0	761,5	11,55	16,80	Kohlenoxyd

Vergl. auch Tabelle V, 1 u. 1 a; 2 u. 2 a.

Tabelle VII.

Einfluss der Verdünnung auf die Kohlenoxydbindung.

Versuchstemp. 0°

Nr.	Angew. Blutvol. cc	Temp. Bürette °	Versuchsdruck mm	Verdünnung	Abgel. Volum. cc	Absorpt. p. 100 cc Blut cc
		Verdünnungsmittel: Wasser				
1	61,76	11,5	753	1,00	12,30	18,68
	35,26	11,5	753	9,50	10,50	28,24
	34,21	11,5	753	9,77	10,30	28,51
	35,17	11,5	753	13,79	8,45	22,54
		Verdünnungsmittel: isoton. Na Cl-Lösung				
2	65,11	10,2	760	1,00	13,50	19,71
	61,76	10,0	760	4,24	17,60	27,11
	34,21	10,2	760	10,03	11,00	30,70
	34,60	10,2	760	12,85	9,30	25,55
		Verdünnungsmittel: 10 % Na Cl-Lösung				
3	65,11	10,4	754	1,00	15,70	22,72
	34,21	9,9	754	5,07	10,40	28,70
	34,60	9,9	754	8,80	11,60	31,66
	35,17	9,9	754	12,37	10,00	26,84
		Verdünnungsmittel: isot. Rohrzuckerlösung				
4	65,11	10,2	742	1,00	17,00	24,23
	35,26	10,2	742	8,00	12,60	33,15
	34,60	10,2	742	9,00	12,40	33,25
	34,21	10,2	742	9,77	11,20	30,37

Versuche mit Kohlenoxyd.

Die Tabelle VII gibt einen Überblick über die bei diesen Versuchen mit verschiedenen Verdünnungsmitteln erhaltenen Resultate, während der Einfluss der Temperatur durch die Tabelle VI veranschaulicht wird.

Der Gehalt einer mit der 0,92 % Kochsalzlösung isotonischen Rohrzuckerlösung wurde durch Interpolation aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt (vergl. Landolt, Tabellen).

Es ergab sich so der Wert von 9,90 % Rohrzucker, während sich aus der Formel

$$m = \frac{s \cdot 100}{L \cdot \Delta} \cdot 19$$

9,78 % berechnete.

Vergleich der vom Blut gebundenen Menge Stickoxyd mit dem absorbierten Kohlenoxyd.

Das zu diesen Versuchen nötige Stickoxyd stellte ich aus Natriumnitrit durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure dar und bewahrte es in einem Gasometer über Lauge auf. Beim Arbeiten mit dem Gas wurde zur Vorsorge der Gummischlauch durch die beim Äthylen angewandte Kombination ersetzt. Die Hauptreaktion vollzog sich sehr rasch in wenigen Minuten, die Absorption geht aber sehr langsam immer weiter. Ich liess deshalb bei den Versuchen mit unverdünntem Blut nur die innerhalb von etwa einer Viertelstunde beobachtete Absorption gelten, während die sehr langsam verlaufende Nachabsorption nicht berücksichtigt wurde. Dies ist insofern gerechtfertigt, als die Hauptreaktion zweifellos glatt in einem Zuge erfolgt, die Nachabsorption also wohl einem sekun-

dären Reduktionsprozess des Stickoxyds zuzuschreiben ist. Immerhin sind die so erhaltenen Werte mit einer kleinen Unsicherheit behaftet und wohl etwas zu gross. Doch macht dies nicht soviel aus, um die Schlussfolgerung in Frage zu stellen, dass die Stickoxydverbindung unter gleichen Bedingungen etwas weniger dissoziiert ist wie die Kohlenoxyd- und Sauerstoffverbindung.

Zu beachten ist übrigens bei diesen Versuchen, dass eine ungenügende Reduktion des Blutes natürlich sofort einen sehr grossen Fehler (viel zu grosse Absorption) geben muss, wie beim Zusammenbringen von Sauerstoffblut mit Stickoxyd leicht zu erkennen ist.

Bei den Versuchen mit Verdünnung, auf welche es am meisten ankommt, wurde dagegen Konstanz der Einstellung beobachtet. Das gesättigte Blut besitzt eine schön hellrote Farbe, ähnlich der des Kohlenoxydblutes.

Die Resultate dieser Versuche zeigt die Tabelle VIII, die Tabelle VIII a gibt die zugehörige Serumlöslichkeit:

Tabelle VIII.

Vergleich der Volumina Stickoxyd und Kohlenoxyd:

Nr.	Angew. Blut-volum. cc	Temp. der Bür. ⁰	Versuchs-druck mm	Abgel. Volum. cc	Absorpt. p. 100 cc Blut cc	Gas
			Versuchstemp. 0^{0}			
1	64,97	11,4	761	21,65	31,52	Stickoxyd
1	61,76	11,3	761	14,10	21,62	Kohlenoxyd
			Versuchstemp. $36{,}5^{0}$			
1	65,11	11,4	761	13,90	20,20	Stickoxyd
			Versuchstemp. 0^{0}			
2	61,76	11,5	759,5	20.05	30,65	Stickoxyd
2	64,97	11,5	759,5	14,75	21,46	Kohlenoxyd
			Versuchstemp. $15{,}4^{0}$			
2	61,56	11,5	759,5	15,70	24,08	Stickoxyd
2	65,11	11,5	759,5	12,85	18,55	Kohlenoxyd
			Versuchstemp. 0^{0}			
3	61,76	11,5	747	12,30	18,48	Kohlenoxyd
3	65,11	11,5	747	23,70	33,80	Stickoxyd

ad Tabelle VIII.

Einfluss der Verdünnung:

Nr.	Angew. Blut-Volum. cc	Temp. Bürette °	Versuchs-druck mm	Ver-dünnung	Abgel. Volum. cc	Absorpt. p. 100 cc Blut cc	Gas
	Verdünnungsmittel: Wasser bei 0°						
4	34,60	11,1	759	6,78	14,70	39,50	Stickoxyd
	35,26	11,1	759	10,93	10,80	28,95	Kohlenoxyd
	34,21	11,3	759	14,15	13,40	36,99	Stickoxyd
	Verdünnungsmittel: isoton. Rohrzuckerlösung bei 0°						
5	61,76	10,3	745	1,00	14,60	22,01	Kohlenoxyd
	35,17	10,3	745	7,99	14,50	38,38	Stickoxyd
	34,60	10,3	745	9,00	14,00	37,67	„
	34,21	10,3	745	9,77	13,70	37,29	„

Tabelle VIII a.

Löslichkeit von Stickoxyd in Serum.

Versuchs-temperatur	Absorption p. 100 cc Serum cc
0°	7,68
36,5°	2,61
0°	6,91
15,4°	4,41
0°	6,73
0°	6,36

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Wilhelm Karl Brandt, evgl. Konfession, wurde am 28. Okt. 1885 zu Jugenheim bei Darmstadt geboren als Sohn von Carl Brandt, † Mechaniker und Marie Brandt, geb. Straub. Bis zu meinem 14. Jahre besuchte ich die Volksschule meiner Heimat, um dann Herbst 1899 in die Untertertia der Grossherzogl. Oberrealschule zu Darmstadt einzutreten. Zu ganz besonderem Dank bin ich aus jener Zeit Frl. E. v. Buri verpflichtet, welche Dame mich in hochherziger Weise für den Übertritt an genannte Anstalt vorbereitete. In dankbarer Erinnerung gedenke ich auch namentlich der Herren Professoren Dr. Kraus, Dr Sturmfels, Weimar und Dr. Weinsheimer, durch welche ich während meiner Schulzeit eine Fülle von Anregung und Förderung empfing. Im Frühjahr 1905 bestand ich das Maturitätsexamen und studierte von da an 3 Semester Chemie an der Grossherzogl. Technischen Hochschule zu Darmstadt. Sehr vielen Dank schulde ich aus jener Zeit Herrn Dipl.-Ing. M. Arbeiter. Nachdem ich Herbst 1906 die beiden Verbandsexamina an der Hochschule abgelegt. bezog ich die Universität Würzburg, um mein Studium abzuschliessen. Hier begann ich im Sommersemester 1907 meine Doktorarbeit unter gütiger Anleitung von Herrn Prof. Manchot, dessen Privatassistent zu sein

ich seit jener Zeit die Ehre habe. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen beziehungsweise Praktika in Darmstadt der Herren Professoren: Dieffenbach, Finger, Graefe, Klemm, Kolb, Lepsius, v. Roessler, Schenck, Staedel und Zeissig, in Würzburg der Herren Professoren: Beckenkamp, Manchot, Wien und Tafel.

Aller dieser meiner sehr verehrten Lehrer werde ich stets in aufrichtiger Dankbarkeit gedenken.

Die mündliche Prüfung fand am 5. März 1909 statt.